

© EPDOC / EPO

PN - JP2022370 A 19900125
 PD - 1990-01-25
 PR - JP19880171795 19880712
 OPD- 1988-07-12

BEST AVAILABLE COPY

TI - ULTRAVIOLET-CURING INK COMPOSITION
 IN - SAKAI MORIO; TAKADA TAKEAKI; YOKOSHIMA MINORU
 PA - NIPPON KAYAKU KK
 IC - C09D11/10
 CT - JP55086847 A []; JP59204624 A []

© WPI / DERWENT

TI - UV-curable printing ink compsn. for paper, plastics, metals - comprises poly(meth)acrylate, unsatd. cpds., and photopolymerisation initiator
 PR - JP19880171795 19880712
 PN - JP2022370 A 19900125 DW199010 004pp
 PA - (NIPK) NIPPON KAYAKU KK
 IC - C09D11/10
 AB - J02022370 A UV-curable ink compsn. comprises: (A) poly(meth)acrylate of tripentaerythritol and/or tetrapentaerythritol; (b) ethylenically unsatd. gp. contg. cpd(s). other than (A); and (C) photopolymerisation initiator(s).
 - (A) is obtd. by esterifying with (meth)acrylic acid 50-80 (pref. 80-100) % of OH gps. in tripentaerythritol and/or tetrapentaerythritol and is pref. polyacrylate. (B) is pref. selected from epoxyacrylates, their urethane modified derivs., diacrylate of bisphenol A tetraethylene glycol, and trimetholpropane tripropoxy triacrylate. (C) may be one or more selected from various conventional initiators. The representative compsn. is 10-70 (pref. 20-50) pts. wt. of (A), 20-80 (pref. 30-70)pts.wt. of (B), and 0.5-25 (pref. 2-20)pts.wt. of (C). Other components may be added under 30 wt.%.
 - USE/ADVANTAGE - The UV-curable ink is suitably used for printing various substrates such as paper, plastics, and metals with conventional printing processes. This UV-curable ink cures very fast on exposure to UV light and gives very hard films.

OPD- 1988-07-12
 AN - 1990-070458 [25]

© PAJ / JPO

PN - JP2022370 A 19900125
 PD - 1990-01-25
 AP - JP19880171795 19880712
 IN - SAKAI MORIO; others:02
 PA - NIPPON KAYAKU CO LTD
 TI - ULTRAVIOLET-CURING INK COMPOSITION
 AB - PURPOSE: To provide the subject composition containing a specific poly(meth) acrylic acid eater, a compound containing ethylenic unsaturated group and a photo-polymerization initiator, having high rate of curing, giving a coating film having high hardness and useful as a printing ink.
 - CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a poly(meth) acrylic acid ester of tripentaerythritol and/or tetrapentaerythritol [preferably 80-100% of the OH group in the erythritol is esterified with (meth)acrylic acid], (B) a compound containing ethylenic unsaturated group and other than the component A (preferably epoxidized soybean oil, acrylic acid ester of a fatty acid- modified alkyd resin, etc.) and (C) a photo-polymerization initiator (preferably 2,4-diethylthioxanthone, benzyldimethyl ketal, etc.).
 I - C09D11/10

⑫ 公開特許公報(A)

平2-22370

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)1月25日

C 09 D 11/10

PTV

7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 紫外線硬化型インキ組成物

⑯特 願 昭63-171795

⑰出 願 昭63(1988)7月12日

⑱発 明 者 坂 井 守 雄 広島県福山市三吉町南1-11-33

⑲発 明 者 高 田 武 明 広島県福山市本庄町中2-10-24

⑳発 明 者 横 島 実 茨城県取手市井野2291

㉑出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

㉒代 理 人 弁理士 竹田 和彦

X: see above 1, 4,

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線硬化型インキ組成物

2. 特許請求の範囲

トリペンタエリスリトール及び／又はテトラペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリル酸エステル(A)とポリ(メタ)アクリル酸エステル(A)以外のエチレン性不飽和基含有化合物(B)と光重合開始剤(C)を含むことを特徴とする紫外線硬化型インキ組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、印刷インキに好適に使用し得る紫外線硬化型インキ組成物に関する。

(従来の技術)

近年、印刷インキの無溶剤化による公害防止、急速硬化による生産性の向上、あるいは、硬化皮膜の物性改良を目的として紫外線硬化型印刷インキの開発が盛んに進められている。

(発明が解決しようとする課題)

紫外線硬化型印刷インキは、紫外線を照射することによって急速硬化するものであるが、その特徴をいかして、使用量が増大するにつれて、生産性の向上が増々要求されてきており、より硬化速度の速いインキ組成物の提供が要請されている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の問題点を改良するために鋭意研究の結果、トリペンタエリスリトール及び／又はテトラペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリル酸エステルを使用することによって硬化速度の速い、印刷皮膜の硬度、機上安定性に優れた紫外線硬化型インキ組成物を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、トリペンタエリスリトール及び／又はテトラペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリル酸エステル(A)とポリ(メタ)アクリル酸エステル(A)以外のエチレン性不飽和基含有化合物(B)と光重合開始剤(C)を含むことを特徴とする紫外線硬化型インキ組成物に関する。

本発明で使用するポリ(メタ)アクリル酸エステル(A)は、トリペンタエリスリトール及び/又はテトラペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸を硫酸又はP-トルエンスルホン酸等のエステル化触媒及びハイドロキノンの重合禁止剤の存在下に好ましくは70~150℃の温度で反応させることにより得ることができる。特に好ましいポリ(メタ)アクリル酸エステル(A)としては、トリペンタエリスリトール、テトラペンタエリスリトールのポリアクリル酸エステルが挙げられる。又、トリペンタエリスリトール及び/又はテトラペンタエリスリトールに含まれるOH基の50~100%特に80~100%が(メタ)アクリル酸でエステル化されたものが好ましい。

本発明では、エチレン性不飽和基含有化合物(B)を使用する。エチレン性不飽和基含有化合物(B)の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型、フェノールノボラック型等のエポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化ロジン、エポキシ化ポリブタジエン等のエポキシ樹脂とアクリル酸との反応物であるエポキシアクリレート類、

前記エポキシアクリレート類のウレタン変性物、脂肪酸変成アルキッド樹脂のアクリル酸エステル等のエチレン性不飽和基含有樹脂、あるいは、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールFポリエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(又はヘキサ)アクリレート等のエチレン性不飽和モノマー類が挙げられる。好ましいエチレン性不飽和基含有化合物としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化ロジン等のエポキシアクリレート類及びウレタン変性物、脂肪酸変成アルキッド樹脂のアクリル酸エステル、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロ

パントリプロポキシトリアクリレート等を挙げることができる。

次に、本発明に於いて用いられる光重合開始剤(C)としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェノイルスルフィニオキシド、P-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、0-ベンゾイル安息香酸メチル、2-エチルアントラキノン、P-ジメチルアミノベンツアルデヒド、P-ジメチルアミノベンゾフェノン、P-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、P-ジメチル安息香酸エチルエステル、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン等が挙げられる。かかる光重合開始剤は、一種あるいは二種以上を混合して使用することができる。好ましい光重合開始

剤(C)としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、ベンゾフェノン、0-ベンゾイル安息香酸メチル、P-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、P-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等が挙げられる。本発明の紫外線硬化型インキ組成物は、前記ポリ(メタ)アクリル酸エステル(A)を、好ましくは10~70重量部、特に好ましくは20~50重量部とエチレン性不飽和基含有化合物(B)を、好ましくは、20~80重量部、特に好ましくは、30~70重量部と光重合開始剤(C)を、好ましくは0.5~25重量部、特に好ましくは2~20重量部の割合で混合して形成したものが好ましい。

本発明の紫外線硬化型組成物には、必要により、固形の非反応性樹脂、例えば、ジアリルフタレート樹脂(大阪曹達(株)製ダイソ-ダップ)、環状ケトン樹脂(日立化成(株)製、ハイラック80、110[®])、天然樹脂変性フェノール樹脂、アクリ

ル樹脂等を加えて、硬化皮膜の性能等を改良することができるが、その配合量は、本発明の紫外線硬化型インキ組成物に対して30%以下が適当である。本発明の紫外線硬化型インキ組成物は、印刷インキとして有用であるが、その他に、紙のつや出しコーティング剤、保護コーティング、ソルゲレジスト等としても有用である。本発明の紫外線硬化型インキ組成物には、着色顔料の外、必要に応じて重合禁止剤、可ソ剤、充填剤、溶剤並びにその他の助剤類を併用することができる。

本発明の紫外線硬化型インキ組成物は、平版印刷（オフセット印刷）、凸版印刷、凹版印刷、スクリーン印刷、複製印刷等の手段により紙、プラスチック、金属等に印刷され、その後常法により紫外線を照射して硬化する。

（実施例）

次に、本発明を実施例と比較例により具体的に説明する。例中の部は重量部を表わす。

（ポリ（メタ）アクリル酸エステル（A）の合成例）

した時点で冷却した。反応温度は110～120℃であった。反応混合物をトルエン1000部に溶解し20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液300部で3回洗浄する。溶剤を減圧留去した液体161部を得た。このものは、下記の性質を有する。

粘度（25℃） 26500 CPS

酸価（mgKOH/g） 0.02

屈折率（25℃） 1.4920

（エチレン性不飽和基含有化合物（B）の合成例）
合成例3

エポキシ化大豆油（アデカ・アークス化学（株）製、ADK CIZER O-130P、オキシラン酸含有率6.9%）246.7部、アクリル酸53.3部、エステル化触媒としてベンジルトリメチルアンモニウムクロライド1.1部、重合防止剤としてメトキシフェノール0.15部を仕込み、反応温度を90℃で酸価が3.0以下になるまで反応を継続した。該反応物の酸価は、2.1（mgKOH/g）、粘度は、16800CPS（30℃）、外観は褐色透明液状樹脂であった。次いで、上記、エポキシ化大豆油アクリル酸エステル化合物

合成例1

トリペンタエリスリトール100部、アクリル酸171部、ヒドロキノン2.0部、硫酸3.6部、トルエン300部を仕込み、加熱し、生成水は、溶剤と共に蒸留し、凝縮させ分離器で水が40部生成した時点で冷却した。反応温度110～120℃であった。反応混合物をトルエン1000部に溶解し20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液300部で3回洗浄する。溶剤を減圧留去して液体182部を得た。このものは、下記の性質を有する。

粘度（25℃） 19700 CPS

酸価（mgKOH/g） 0.03

屈折率（25℃） 1.4913

合成例2

トリペンタエリスリトール57.3%、テトラペンタエリスリトール25.5%含有混合物（水酸基含有率33.6%）100部、アクリル酸171部、ヒドロキノン2.0部、P-トルエンスルホン酸20部、トルエン300部を仕込み、加熱し、生成水は溶剤と共に蒸留し、凝縮させ分離器で水が35.6部生成

300部、イソホロンジイソシアネート14部を仕込み70～80℃で反応させエポキシ化大豆油アクリル酸エステルウレタン変性物を得た。

実施例1

合成例1で得たポリアクリル酸エステル35部、合成例3で得たエポキシ化大豆油アクリル酸エステルウレタン変性物30部、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD PM-300）5部、ブライトレッド（東洋インキ（株）製、顔料）20部及び0-ベンゾイル安息香酸メチル（（株）大東化学工業所製、ダイトキエア0B、光重合開始剤）10部、メトキシフェノール0.1部を3本ロールで練肉して紫外線硬化型インキ組成物Aを得た。

実施例2

合成例2で得たポリアクリル酸エステル30部、合成例3で得たエポキシ化大豆油アクリル酸エステルウレタン変性物30部、トリメチロールプロパントリアポキシトリアクリレート10部、ブライトレッド20部及び0-ベンゾイル安息香酸メチル

10部、メトキシフェノール0.1部を3本ロールで繰肉して、紫外線硬化型インキ組成物Bを得た。
比較例1

実施例2で、合成例2で得たポリアクリル酸エステル30部を、トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート30部に変える以外は、実施例2と同一にして紫外線硬化型インキ組成物Cを得た。

(インキ性能評価方法)

硬化型(硬化時間): インキ0.6gをR1テスト(株)明製作所製)を用いてカルトン紙に展色し、ただちに80W/cm²メタルハライドランプで8cmの距離から紫外線を照射したのち、R1テストによりアート紙を圧着し、インキが付着しなくなるまでに要した照射時間(秒)を硬化時間として求める。

原インキおよび乳化インキの光沢: 前記で得られた硬化後の印刷物の光沢(原インキ光沢)を肉眼観察して評価する。またインキ0.6gと湿し水とをR1テストで乳化させ水切りしたのち、カル

トン紙に展色し、原インキ光沢の測定時と同一条件で硬化し、硬化後の印刷面の光沢を乳化インキの光沢とし、同様に肉眼で観察し下記の基準により評価する。

◎: 非常に良好(印刷面が平滑であり、非常に艶がある。)

○: 良好(印刷面艶がある。)

△: ○と×の中間

×: 不良(印刷面に艶がなく、光を当てても反射しない)

皮膜硬度: 実施例1、2及び比較例1でフライトレッド20部及び0-ベンゾイル安息香酸メチル10部をベンジルジメチルケタール(チバ・ガイギー(株)製、イルガキュア-651)3部に変えた以外は同一にして組成物を作り、硬質塩ビ板にパーコーターにより膜厚10μmになるように塗布し、以下の硬化条件で紫外線を照射し硬度させた。

80W/cm²×1灯、照射距離8cm、照射時間1.0秒
次いで、JIS-K-5400に基づいて鉛筆硬度を測定した。

紫外線硬化型インキ組成物

| | A | B | C |
|---------|-----|-----|-----|
| 硬化時間(秒) | 0.2 | 0.2 | 0.8 |
| 原インキ光沢 | ◎ | ◎ | ○ |
| 乳化インキ光沢 | ◎ | ◎ | ○ |
| 鉛筆硬度 | 5H | 5H | H |

(発明の効果)

本発明の紫外線硬化型インキ組成物は、硬化速度が速く、皮膜の硬度が大きく、印刷インキに適する。

特許出願人 日本化薬株式会社